2002-327132

[Problem]

The problems are to provide an ink for inkjet recording and an inkjet recording method both capable of forming images having desirable color hues and sufficient fastnesses to light and ozone gas.

[Means for Resolution]

A colored composition containing a phthalocyanine-based dyestuff represented by general formula (I), more specifically by general formula III, and an inkjet recording method using the composition.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-327132

(P2002-327132A)

最終頁に続く

(43)公開日 平成14年11月15日(2002.11.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)			
C 0 9 B 47		C 0 9 B 47/26	2 C 0 5 6			
B41J 2	/01	B41M 5/00	E 2H086			
B41M 5	/00	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9			
C 0 9 D 11	/00	B41J 3/04	101Y			
		審査 前求 未 前求	請求項の数 6 OL (全 35 頁)			
(21)出願番号	特願2001-135148(P2001-135148)	(71)出願人 000005	201			
		富士写	富士写真フイルム株式会社			
(22) 出顧日	平成13年5月2日(2001.5.2)	神奈川	県南足柄市中沼210番地			
		(72)発明者 野呂	正樹			
		` '/				
			ム株式会社内			
		(72)発明者 立石				
			県南足柄市中沼210番地 富士写真			
			ム株式会社内			
		(74)代理人 1001056	547			
		弁理士	小栗 昌平 (外4名)			

(54) 【発明の名称】 フタロシアニン染料を含むインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】色相良好で、光及びオゾンガス堅牢性の高い画像を形成可能なインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】一般式 I、より具体的には一般式 I I I のフタロシアニン系染料を含有する着色組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

*ニン染料を含有することを特徴とする着色組成物。

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるフタロシア*

【化1】

$$\begin{pmatrix} x_{0} \\ y_{0} \\ y$$

式中:R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ独立に、水素原 ルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アル キルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミ ド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイル アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキ シカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイ ル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル 基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ 基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオ キシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシ 30 だし、h+i+j+kは1以上である。Mは、水素原 カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホス ホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基 を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立に、水素原子、置 換もしくは無置換のアルキル基、置接もしくは無置換の シクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル

基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは 子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、ア 20 無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテ ロ環基を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は、それぞれ独立 に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無 置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケ ニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もし くは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ 環基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしく は無置換のアリールオキシ基、または置換もしくは無置 換のアミノ基を表す。h、i、j、kは0~2の整数を 表し、h+r=i+s=j+t=k+u=4である。た 子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロ ゲン化物を表す。

> 【請求項2】 下記一般式 (II) で表されるフタロシア ニン染料を含有することを特徴とする着色組成物。

(化2)

一般式 (II)
$$X_4 O \cup Y_4 \cup Y_5 \cup Y_4 \cup Y_5 \cup Y_5$$

一般式 (II) 中: R11、R12、R13、R14、R15、 R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、それぞれ独立に、水素原子、ハ ロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニ ル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ ミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、 アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカル ボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、 スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、ア ルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、ア シルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ 基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカル ボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリ ル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表 30 【請求項4】 一般式(I)または(II)で表されるフ し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 X₁、 X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換も しくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシク ロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置 換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換*

*のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基 を表す。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は、それぞれ独立に、置換 もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシ クロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、 基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルア(20)置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置 換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置 換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換 のアリールオキシ基、または置換もしくは無置換のアミ ノ基を表す。 l、m、n、pは、1または2の整数を表 す。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸 化物もしくはハロゲン化物を表す。

> 【請求項3】 着色組成物がインクジェット記録用イン ク組成物であることを特徴とする請求項1または請求項 2に記載の着色組成物。

タロシアニン染料が、下記一般式(III)で表されるフ タロシアニン染料であることを特徴とする請求項1~3 のいずれかに記載の着色組成物。

【化3】

$$\begin{pmatrix} x_{1} & 0 \\ y_{2} & -C - y_{4} \end{pmatrix}_{p}$$

$$\begin{pmatrix} y_{3} - C - y_{4} \end{pmatrix}_{p}$$

$$\begin{pmatrix} y_{3} - C - y_{4} \end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix} y_{3} - C - y_{4}$$

一般式 (III) 中: X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独 50 立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置 換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無 置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル 基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もし くは無置換のヘテロ環基を表す。 Y1、Y2、Y3、Y ₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル 基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もし くは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラ ルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もし くは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアルコ キシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、また 10 用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性ある は置換もしくは無置換のアミノ基を表す。l、m、n、 pは、1または2の整数を表す。Mは、水素原子、金属 元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物 を表す。

【請求項5】 一般式 (I)、(II)または (III) で表 されるフタロシアニン染料が、カルボキシル基、スルホ 基および4級アンモニウム基から選択されるイオン性親 水性基を少なくとも一分子中に4個有することを特徴と する請求項1~4のいずれかに記載の着色組成物。

インク受像層を有する受像材料上に、請求項3~5のい ずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物を用 いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録 方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフタロシア ニン染料及び該染料を含む着色組成物、特にシアン色イ ンク、染料、及びインクジェット記録用水溶性インク組 成物、並びにインクジェット記録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラ 一画像を形成するための材料が主流であり、具体的に は、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録 材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン 化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用さ れている。また、ディスプレーではLCDやPDPにお いて、撮影機器ではCCDなどの電子部品においてカラ ーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記 録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現 40 あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混 色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されている が、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且 つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが 実状であり、改善が強く望まれている。イングジェット 記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能 なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が 容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつあ

【0003】インクジェット記録方法には、連続的に液 50 平11-29729号、特開平11-320921号、

滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に 応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その 吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出 させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴 を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電 力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、イン クジェット記録用インクとしては、水性インク、油性イ ンク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに いは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であるこ と、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス (NOx、オゾン等の酸化性ガスの他SOxなど) に対 して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れて いること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこ と、インクとしての保存性に優れていること、毒性がな いこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できるこ とが要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光及び環 【請求項6】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する 20 境中の活性ガス、なかでもオゾンなどの酸化性ガスに対 して堅牢な着色剤が強く望まれている。

> 【0006】インクジェット記録用水溶性インクに用い られるシアンの骨格としてはフタロシアニン染料やトリ フェニルメタン系染料が代表的である。

> 【0007】最も広範囲に報告され、利用されている代 表的なフタロシアニン染料は、以下の①~⑥で分類され るフタロシアニン誘導体が挙げられる。

【0008】 ②Direct Blue 86又はDi rect Blue 199のような銅フタロシアニン 30 染料[例えば、Cu-Pc-(SO₃Na)_m: m=1~4の 混合物]

【0009】②特開昭62-190273号、特開昭6 3-28690号、特開昭63-306075号、特開 昭63-306076号、特開平2-131983号、 特開平3-122171号、特開平3-200883 号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニ ン染料[例えば、Cu-Pc-(SO3Na)m(SO2N H₂)_n: m+n=1~4の混合物}

【0010】 ③特開昭63-210175号、特開昭6 3-37176号、特開昭63-304071号、特開 平5-171085号、WO00/08102号等に記 載のフタロシアニン染料[例えば、Cu-Pc-(CO $_{2}H)_{m}$ (CONR₁R₂)_n: $m+n=0\sim4$ の数]

【0011】 4 特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6 -16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-1 13745号、特開平8-310116号、特開平10 -140063号、特開平10-298463号、特開 EP173476A2号、EP468649A1号、E P559309A2号、EP596383A1号、DE 3411476号、US6086955号、WO99/ 13009号、GB2341868A号等に記載のフタ ロシアニン染料[例えば、Cu-Pc-(SO₃H) m (S $O_2NR_1R_2$)_n: m+n=0~4の数、且つ、m≠0] 【0012】 ⑤特開昭60-208365号、特開昭6 1-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10 -130517号、特開平11-72614号、特表平 10 11-515047号、特表平11-515048号、 EP196901A2号、WO95/29208号、W O98/49239号、WO98/49240号、WO 99/50363号、WO99/67334号等に記載 のフタロシアニン染料[例えば、Cu-Pc-(SO $_{3}H)_{1} (SO_{2}NH_{2})_{m} (SO_{2}NR_{1}R_{2})_{n} : 1 + m +$ $n=0\sim4$ の数]

【0013】⑥特開昭59-22967号、特開昭61 -185576号、特開平1-95093号、特開平3 /08101号、WO00/08103号等に記載のフ タロシアニン染料[例えば、Cu-Pc-(SO2NR1 R_2) n: n = 1 ~ 5 の数]

【0014】現在一般に広く用いられているDirec t Blue 86 ktdDirect Blue 19 9に代表され、また上記特許公報にも記載があるフタロ シアニン染料は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優 れるという特徴があるものの、酸性条件下ではグリーン 味の色相であり、シアンインクには不適当である。その 性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適してい る。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、 用いる被記録材料が酸性紙である場合印刷物の色相が大 きく変化する可能性がある。

【0015】さらに、昨今環境問題として取りあげられ ることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによ ってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も 低下してしまう。一方、トリフェニルメタン系について は、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等に おいて非常に劣る。

【0016】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示 物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝され る場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢 性および環境中の活性ガス(NOx、オゾン等の酸化性 ガスの他SOxなど) 堅牢性に優れた染料及びインク組 成物がますます強く望まれるようになる。しかしなが ら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン染料(例 えば、フタロシアニン染料)及びシアンインクを捜し求 めることは、極めて難しい。

【0017】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタ ロシアニン染料としては、特開平3-103484号、 特開平4-39365号、特開2000-303009 号等に開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性 ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状であ る。

[0018]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来に おける問題を解決し、以下の目的を達成することを課題 とする。即ち、本発明の目的は、(1)色相と堅牢性に 優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットな どの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料に おけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、P -195783号、EP649881A1号、WO00 20 PDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成 物、および各種繊維の染色のための染色液などの各種着 色組成物を提供すること、さらには、(2)フタロシア ニン染料誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び 環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の髙 い画像を形成することができるインクジェット記録用イ ンク及びインクジェット記録方法を提供すること、にあ る。

[0019]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色 ためこれらの染料をシアンインクとして用いる場合は中 30 相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高 いフタロシアニン染料誘導体を詳細に検討したところ、 従来知られていない特定の染料構造(特定の置換基種を 特定の置換位置に特定の置換基数導入)を有する下記一 般式(I)、(II) および(III) で表されるフタロシ アニン染料により、本発明の目的を達成できることを見 出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれ ば、下記構成の着色組成物およびインクジェット記録方 法が提供される。

> 1. 下記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料を 40 含有することを特徴とする着色組成物。

[0020]

【化4】

$$\begin{pmatrix} x_{1} & x$$

【0021】式中: R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ独 立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロア ルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、 ミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオ キシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、ス ルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ 基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド 基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル 基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ 環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオ キシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル 基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘ テロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル 30 化物もしくはハロゲン化物を表す。 基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有し ていてもよい。X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立 に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換 もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置*

*換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル 基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もし くは無置換のヘテロ環基を表す。Y1、Y2、Y3、Y ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ア 20 ₄は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル 基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もし くは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラ ルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もし くは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアルコ キシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、また は置換もしくは無置換のアミノ基を表す。h、i、j、 kは0~2の整数を表し、h+r=i+s=j+t=k+u=4である。ただし、h+i+j+kは1以上であ る。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸

2. 下記一般式 (II) で表されるフタロシアニン染料を 含有することを特徴とする着色組成物。

[0022]

【化5】

水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル 【0023】一般式 (II) 中: R11、R12、R13、 50 基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ R₁₄、R₁₆、R₁₆、R₁₇及びR₁₈は、それぞれ独立に、

環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ 基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルフ ァモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、 アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カ ルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、スル フィニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ 基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、 シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリー ルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ 10 基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、または スルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよ い。X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立に、水素原 子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無 置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケ ニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もし くは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の ヘテロ環基を表す。Y1、Y2、Y3、Y4は、それぞれ独*

*立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは 無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアル ケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換も しくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテ ロ環基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もし くは無置換のアリールオキシ基、または置換もしくは無 置換のアミノ基を表す。1、m、n、pは、1または2 の整数を表す。Mは、水素原子、金属元素またはその酸 化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

3. 着色組成物がインクジェット記録用インク組成物であることを特徴とする上記1または上記2に記載の着色組成物。

4. 一般式(I) または(II) で表されるフタロシアニン染料が、下記一般式(III) で表されるフタロシアニン染料であることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の着色組成物。

[0024]

【化6】

$$\begin{pmatrix} \mathbf{y}_{0} & \mathbf{y}_{0} & \mathbf{y}_{0} \\ \mathbf{y}_{0} & \mathbf{y}_{0} \\ \mathbf{y}_{0} & \mathbf{y}_{0} & \mathbf{y}_{0} \\ \mathbf{y}_{$$

【0025】一般式 (III) 中: X1、 X2、 X3、 X4は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のマラロ環基を表す。 Y1、 Y2、 Y3、 Y4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、または置換もしくは無置換のアミノ基を表す。 1、m、n、pは、1または2の整数を表す。 Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

5. フタロシアニン染料が、カルボキシル基、スルホ基 る。上記一般式(I) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及びおよび4級アンモニウム基から選択されるイオン性親水 50 R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ア

性基を少なくとも一分子中に4個有することを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の着色組成物。

6. 一般式 (I)、 (II) または(III) できされるフタロシアニン染料が、スルホ基を一分子中に少なくとも 4個有することを特徴とする上記 5 に記載の着色組成物。

7. 着色組成物が水系組成物であることを特徴とする上記1~6のいずれかに記載の着色組成物。

置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキ 40 8.支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像 ル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしく 層を有する受像材料上に、上記3~7のいずれかに記載 は無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリー のインクジェット記録用インク組成物を用いて画像形成 ル基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは することを特徴とするインクジェット記録方法。

[0026]

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[フタロシアニン染料]まず、本発明の上記一般式(I)で表されるフタロシアニン染料について詳細に説明する。上記一般式(I)において、R₁、R₂、R₃、及びR₂は、それぞれ独立に、水炭原子、ハロゲン原子、ア

ルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキ ル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ ル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコ キシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ 基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチ オ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ 基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイ ル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカル ボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ 基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル 基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさ らに置換基を有していてもよい。

【0027】なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アル キル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド 基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、 スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニ ル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特 に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル 基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好まし ٧١°

【0028】R₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有 することが可能な基は、以下に挙げる置換基を更に有し てもよい。即ち、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭 素原子)、炭素数1~12の直鎖または分岐鎖アルキル 基、炭素数7~18のアラルキル基、炭素数2~12の アルケニル基、炭素数2~12の直鎖または分岐鎖アル キニル基、炭素数3~12の直鎖または分岐鎖シクロア ルケニル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソ プロピル、tーブチル、2ーメタンスルホニルエチル、 3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロ ペンチル)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-アミルフェニル)、 ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリ アゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニ ル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル 基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキ シ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエト 40 モニウム基) が挙げられる。 キシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキ シ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4 -t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3tーブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキ シカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトア ミド、ベンズアミド、4- (3-t-ブチル-4-ヒド ロキシフェノキシ) ブタンアミド)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミ ノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェ ニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例え

ば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブ チルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、 N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキル チオ基 (例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェ ノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニ ルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチ オ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカ ルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミ ノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミ 基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリール 10 ド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンア ミド)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモ イル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイ ル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジ プロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイ ル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オク タンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホ ニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキ シカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オ キシ基 (例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキ 20 シ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例え ば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピ バロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシー4-プ ロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、 アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メ チルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオ キシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオ キシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシ カルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルア ミノ)、イミド基(例えば、Nースクシンイミド、Nー ルキル基、炭素数3~12の直鎖または分岐鎖シクロア 30 フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾ チアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5 ートリアゾールー6ーチオ、2ーピリジルチオ)、スル フィニル基(例えば、3ーフェノキシプロピルスルフィ ニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニ ル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニ ル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキ シカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フ ェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基 (例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アン

> 【0029】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すハロゲン原 子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびョ ウ素原子が挙げられる。

【0030】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルキル基 には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキ ル基が含まれる。該アルキル基は、置換基を除いて炭素 原子数が1~12のアルキル基が好ましい。該置換基の 例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、お よびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。 50 アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプ

ロピル、tーブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチ ル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプ ロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0031】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すシクロアル キル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無 置換のシクロアルキル基が含まれる。該シクロアルキル 基としては、置換基を除いて炭素原子数が5~12のシ クロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性 親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シク ロヘキシル基が含まれる。

【0032】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルケニル 基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のア ルケニル基が含まれる。該アルケニル基としては、置換 基を除いて炭素原子数が2~12のアルケニル基が好ま しい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。 アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれ る。

【0033】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアラルキル 基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換 のアラルキル基が含まれる。該アラルキル基としては、 置換基を除いて炭素原子数が7~12のアラルキル基が 好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれ る。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フ ェネチル基が含まれる。

【0034】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアリール基 には、置換基を有するアリール基および無置換のアリー ル基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いて 炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基 の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。 前記アリール基の例には、フェニル、pートリル、pー メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3 - スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0035】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すヘテロ環基 には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ 環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員 環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性 親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジ ル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

ミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無 置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基 としては、置換基を除いて炭素原子数1~6のアルキル アミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性 基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミ ノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0037】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルコキシ 基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のア ルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、置換基 を除いて炭素原子数が1~12のアルコキシ基が好まし 50 【0044】R,、R2、R2、及びR4が表すアリールチ

い。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基お よびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例に は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メト キシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カル ボキシプロポキシ基が含まれる。

【0038】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアリールオ キシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無 置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基 としては、置換基を除いて炭素原子数が6~12のアリ 10 ールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ 基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ 基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基 およびローメトキシフェノキシ基が含まれる。

【0039】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアミド基に は、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が 含まれる。アミド基としては、置換基を除いて炭素原子 数が2~12のアミド基が好ましい。前記置換基の例に は、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、 アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基 20 および3.5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0040】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアリールア ミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無 置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基 としては、置換基を除いて炭素原子数が6~12のアリ ールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲ ン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールア ミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニ リノ基が含まれる。

【0041】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すウレイド基 30 には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイ ド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いて 炭素原子数が1~12のウレイド基が好ましい。 置換基 の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウ レイド基の例には、3-メチルウレイド基、3、3-ジ メチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含ま れる。

【0042】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すスルファモ イルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミ ノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれ 【0036】R1、R2、R3、及びR4が表すアルキルア 40 る。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファ モイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファ モイルアミノ基が含まれる。

> 【0043】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルキルチ オ基には、置換基を有するアルキルチオ基お上び無置換 のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基として は、置換基を除いて炭素原子数が1~12のアルキルチ オ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が 含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およ びエチルチオ基が含まれる。

オ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換 のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基として は、置換基を除いて炭素原子数が6~12のアリールチ オ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、および イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例に は、フェニルチオ基およびpートリルチオ基が含まれ

【0045】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルコキシ カルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカ ルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニル 10 アミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基と しては、置換基を除いて炭素原子数が2~12のアルコ キシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、 イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルア ミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれ

【0046】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すスルホンア ミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無 置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基 としては、置換基を除いて炭素原子数が1~12のスル 20 ホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親 水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタン スルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0047】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すカルバモイ ル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換 のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキ ル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカル バモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0048】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すスルファモ 30 イル基には、置換基を有するスルファモイル基および無 置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、 アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基 の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル) スルファモイル基、フェニルスルフ ァモイル基が含まれる。

【0049】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すスルホニル 基には、置換或いは無置換のアルキルスルホニル基、置 換或いは無置換のアリールスルホニル基、および置換或 いは無置換のヘテロ環スルホニル基が含まれる。置換基 40 シリルオキシ基が含まれる。 の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニル基 の例には、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル 基、および3-カルボキシフェニルスルホニル基が含ま れる。

【0050】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すスルフィニ ル基には、置換或いは無置換のアルキルスルフィニル 基、置換或いは無置換のアリールスルフィニル基、およ び置換或いは無置換のヘテロ環スルフィニル基が含まれ る。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ス ルフィニル基の例には、メタンスルフィニル基、フェニ 50 キシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリール

ルスルフィニル基、および3-カルボキシフェニルスル フィニル基が含まれる。

【0051】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアルコキシ カルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニ ル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれ る。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2 ~12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の 例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカル ボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキ シカルボニル基が含まれる。

【0052】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すヘテロ環オ キシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無 置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基 としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ 環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル 基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキ シ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含 まれる。

【0053】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアゾ基に は、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含ま れる。前記アゾ基の例には、pーニトロフェニルアゾ基 が含まれる。

【0054】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアシルオキ シ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換 のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基として は、置換基を除いて炭素原子数1~12のアシルオキシ 基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含 まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基および ベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0055】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すカルバモイ ルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基 および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換 基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキ シ基の例には、Nーメチルカルバモイルオキシ基が含ま れる。

【0056】R1、R2、R3、及びR4が表すシリルオキ シ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換 のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキ ル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチル

【0057】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアリールオ キシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシ カルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル 基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、 置換基を除いて炭素原子数が7~12のアリールオキシ カルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親 水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例に は、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0058】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアリールオ

オキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキ シカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカル ボニルアミノ基としては、置換基を除いて炭素原子数が 7~12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好まし い。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ア リールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシ カルボニルアミノ基が含まれる。

【0059】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すイミド基に は、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が 含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基およ 10 びN-スクシンイミド基が含まれる。

【0060】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すヘテロ環チ オ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換 のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基とし ては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ま しい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。 ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれ る。

【0061】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すホスホリル 基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホ 20 スホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノ キシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれ

【0062】R₁、R₂、R₃、及びR₄が表すアシル基に は、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が 含まれる。アシル基としては、置換基を除いて炭素原子 数が1~12のアシル基が好ましい。置換基の例には、 イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセ チル基およびベンゾイル基が含まれる。

3、X₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無 置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキ ル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしく は無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリー ル基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 【0064】X1、X2、X3、及びX4が表す置換基を有 するアルキル基または無置換のアルキル基は、置換基を 除いて炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。 置換基の例としては、前述のR₁、R₂、R₃、及びR₄が 更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じも 40 ニウム基が更に好ましい。 のが挙げられる。なかでも、ヒドロキシル基、アルコキ シ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親 水性基が好ましい。

【0065】X1、X2、X3、及びX4が表す置換基を有 するシクロアルキル基または無置換のシクロアルキル基 は、置換基を除いて炭素原子数が5~12のシクロアル キル基が好ましい。置換基の例としては、前述のRi、 R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有することが可能な 場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、ヒド 原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0066】X1、X2、X3、及びX4が表す置換基を有 するアルケニル基または無置換のアルケニル基が含まれ る。アルケニル基としては、置換基を除いて炭素原子数 が2~12のアルケニル基が好ましい。置換基の例とし ては、前述のR₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有 することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられ る。なかでも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ 基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ま しい。

【0067】X1、X2、X3、及びX4が表す置換基を有 するアラルキル基または無置換のアラルキル基が含まれ る。前記アラルキル基としては、置換基を除いて炭素原 子数が7~12のアラルキル基が好ましい。置換基の例 としては、前述のR₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基 を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げら れる。なかでも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シア ノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好 ましい。

【0068】X₁、X₂、X₃、及びX₄が表すアリール基 には、置換基を有するアリール基および無置換のアリー ル基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いて 炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基 としては、R1、R2、R3、及びR4が更に置換基を有す ることが可能な場合の置換基と同じもの挙げられる。好 ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シ アノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、 アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカル 【0063】前記一般式(I) において、X1、X2、X 30 ボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル 基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、 カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ア シル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、な かでもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシル アミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カル バモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スル ホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カル ボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スル ホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモ

【0069】X₁、X₂、X₃、及びX₄が表すヘテロ環基 としては、5員または6員環のものが好ましく、それら は更に縮環していてもよい。また、芳香族へテロ環であ っても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下に Y1~ Y₄で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテ ロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものでは なく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置 換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミ ジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリ ロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン 50 ン、キナソリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリ

または無置換のアラルキル基と同義である。

ン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チ オフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾー ル、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾー ル、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾー ル、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジア ゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、 ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジ ン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ 環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示する リアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾ ール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、 イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾー ルが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、 置換基の例としては、前記R1、R2、R3、及びR4が更 に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じもの が挙げられる。好ましい置換基は、前記アリール基の好 ましい置換基と、更に好ましい置換基は前記アリール基 の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

ことが可能な時の置換基例は、前記R₁、R₂、R₃、及 びR₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基 と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0071】また、一般式(I)、(II)および(III)にお いて、X1、X2、X3、X4が水素原子の場合には置換基 の構造が「-SO₂NHCOY_n(n=1~4)」とな り、染料が置かれる環境の p Hによってはこの置換基自 身が解離基となりうる。その場合には、X1、X2、 X₃、X₄がアルカリ金属イオンなどの無機カチオン、ト な対カチオンを表してもよい。

【0072】前記一般式(I)において、Y1、Y2、Y 3、Y4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアル キル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換 もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換の アラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、また は置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

【0073】Y1、Y2、Y3、及びY4が表す置換基を有 するアルキル基または無置換のアルキル基は、X1、 X₂、X₃、X₄が表す置換基を有するアルキル基または 無置換のアルキル基と同義である。

【0074】Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄が表す置換基を有 するシクロアルキル基または無置換のシクロアルキル基 は、X1、X2、X3、X4が表す置換基を有するシクロア ルキル基または無置換のシクロアルキル基と同義であ る。

【0075】Y1、Y2、Y3、及びY4が表す置換基を有 するアルケニル基または無置換のアルケニル基は、 X₁、X₂、X₃、X₄が表す置換基を有するアルケニル基 または無置換のアルケニル基と同義である。

【0076】Y1、Y2、Y3、及びY4が表す置換基を有 するアラルキル基または無置換のアラルキル基は、 X₁、X₂、X₃、X₄が表す置換基を有するアラルキル基

【0077】Y1、Y2、Y3、及びY4が表すアリール基 には、置換基を有するアリール基および無置換のアリー ル基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いて 炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基 としては、R₁、R₂、R₃、及びR₄が更に置換基を有す と、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ト 10 ることが可能な場合の置換基と同じもの挙げられる。好 ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シ アノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、 アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ 基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカル ボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル 基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、 カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ア シル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、な かでもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシル 【0070】X1、X2、X3、X4が更に置換基を有する 20 アミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カル バモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スル ホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カル ボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スル ホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモ ニウム基が更に好ましい。

> 【0078】Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄が表すヘテロ環基 は、X1、X2、X3、及びX4が表すヘテロ環基と同義で ある。

【0079】Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄が表すアルコキシ リエチルアンモニウムイオンなどの有機カチオンのよう 30 基は、R1、R2、R3、及びR4が表すアルコキシ基と同

> 【0080】Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄が表すアリールオ キシ基は、R1、R2、R3、及びR4が表すアリールオキ シ基と同義である。

【0081】Y₁、Y₂、Y₃、及びY₄が続う置換アミノ 基には、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ 環アミノ基が含まれる。アルキルアミノ基及びアリール アミノ基は、それぞれR₁、R₂、R₃、及びR₄が表すア ルキルアミノ基、アリールアミノ基と同義である。ヘテ 40 ロ環アミノ基には、置換基を有するヘテロ環アミノ基 と、無置換のヘテロ環アミノ基が含まれる。前記ヘテロ 環アミノ基としては、5員または6員のヘテロ環を有す ることが好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が 含まれる。ヘテロ環アミノ基の例には、2-ピリジルア ミノ基、2-ベンズチアゾリルアミノ基などが含まれ る。

【0082】Y₁、Y₂、Y₃、Y₄が更に置換基を有する ことが可能な時の置換基例は、前記Rı、Ra、Ra、及 びR」が更に置換基を有することが可能な場合の置換基 50 と同じであり、好ましい置換基例も同じである。

【0083】前記一般式(1)で表されるフタロシアニ ン染料は、X1、X2、X3、及びX4が水素原子を表す場 合には、該水素原子が解離し得るので、置換基SO₂N HCOYがイオン性親水性基となり得るが、それ以外に イオン性親水性基を有することが好ましい。さらに、フ タロシアニン染料一分子中、イオン性親水性基を少なく とも4個以上有するものが好ましく、特に、イオン性親 水性基がスルホ基であるのが好ましい、そのなかでもス ルホ基を少なくとも4個以上有するものが最も好まし

【0084】h、i、j、kは0~2の整数を表し、h +r=i+s=j+t=k+u=4 である。ただし、h +i+j+kは1以上である。h+i+j+kが3以上であることがより好ましく、なかでもh、i、j、kが それぞれ同時に1であるのが特に好ましい。

【0085】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化 物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

【0086】Mとして好ましいものは、水素原子、金属 原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、 Cr. Mo. W. Mn. Fe. Co. Ni. Ru. Rh. Pd. Os. Ir. P t, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, S n、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、G eO等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si (OH) 2、Cr (OH) 2、Sn (OH) 2等が挙げられる。さらに、ハ ロゲン化物としては、AlCl、SiCl₂、VCl、VCl₂、VOCl、 FeCl、GaCl、ZrCl等が挙げられる。なかでも特に、C u、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。 【0087】また、L (2価の連結基)を介してPc (フタロシアニン環)が2量体(例えば、Pc-M-L Mはそれぞれ同一であっても異なるものであってもよ V 10

【0088】上記しで表される2価の連結基は、オキシ 基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スル ホニル基-SO2-、イミノ基-NH-、またはメチレ ン基ーCH2ーが好ましい。

【0089】前記一般式(1)で表されるフタロシアニ ン染料として特に好ましい組み合わせは以下の通りであ る。R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、水素 原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ 40 基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンア ミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキ シカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好 ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カル ボキンル基、およびスルボ基が好ましく、水素原子が最 も好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄は、それぞれ独立に、 水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、または置 換もしくは無置換のアリール基が好ましく、水素原子が 最も好ましい。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄は、それぞれ独立

くは無置換のアリール基が好ましく、イオン性親水性基 あるいはイオン性親水性基を置換基として有する基を置 換基として有するものが特に好ましい。h、i、j、k は、h+i+j+kが3以上であることが好ましく、 h、i、j、kがそれぞれ同時に1であるのが特に好ま しい。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水 酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Z n、Alが好ましく、なかでも特に特にCuが最も好まし い。一般式(I)で表されるフタロシアニン染料はイオ 10 ン性親水性基を含むことが好ましく、フタロシアニン染 料一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個以上有 するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がス ルホ基であるのが好ましい、そのなかでもスルホ基を少 なくとも4個以上有するものが最も好ましい。

【0090】一般式(1)で表される化合物の好ましい 置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なく とも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、 より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物 がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である 20 化合物が最も好ましい。

【0091】一般式(II)で表される化合物の好ましい R₁₁~R₁₈の例は、一般式(I)のところで述べた好ま しいR₁~R₄の例と同じである。また、一般式(II)で表 される化合物の好ましいX₁~X₄、Y₁~Y₄、Mの例 は、一般式(1)の好ましい置換基の例と同じである。

【0092】一般式(II)で表される化合物中の1、 m、n、pは、それぞれ独立に1または2の整数を表 し、特にそれぞれ同時に1であるのが好ましい。

【0093】一般式(II)または(III)で表されるフ -M-Pc) または3量体を形成してもよく、その時の 30 タロシアニン染料は、前記一般式(I)の説明のところで 記述したようにイオン性親水性基を有することが好まし い。さらに、フタロシアニン染料一分子中、イオン性親 水性基を少なくとも4個以上有するものが好ましく、特 に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、 そのなかでもスルホ基を少なくとも4個以上有するもの が最も好ましい。

【0094】一般式(II)で表されるフタロシアニン染 料として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。 R₁₁~R₁₈は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ア リール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイ ド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモ イル基、およびアルコキシカルボニル基が好ましく、特 に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素 原子であることが最も好ましい。 I、m、n、pは、そ れぞれ独立に、1または2の整数を表し、特にそれぞれ 同時に1であるのが好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄、Y 1、Y2、Y3、Y4、Mについては、好ましい組み合わせ は一般式(1)のところで述べたものと同じである。一 般式(11)で表されるフタロシアニン染料一分子中、イ に、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もし 50 オン性親水性基を少なくとも4個以上有するものが好ま

しく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好 ましい、そのなかでもスルホ基を少なくとも4個以上有 するものが最も好ましい。

【0095】一般式(III)で表されるフタロシアニン化 合物中の置換基の好ましい例及び好ましい組み合わせは 一般式(II)のところで述べたものと同じである。

【0096】水性媒体中に対する溶解性または分散性を 良好とするために、前記一般式(I)、(II)および(II 1) で表されるフタロシアニン染料は、前述したように 置換基SO₂NHCOYも解離基となり得るが、それ以 10 外に分子内に少なくとも4つ以上のイオン性親水性基を 有することが好ましい。X₁、X₂、X₃、X₄が表すアル キル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル 基、もしくはアリール基、Y1、Y2、Y3、Y4が表すア リール基の置換基としてのイオン性親水性基には、スル ホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれ る。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であって もよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属 イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)およ び有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオ ン) が含まれる。なかでも、スルホ基およびカルボキシ ル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。

【0097】一般に、インクジェット記録用インク組成 物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが 知られている。一般式(I)、(II)および(III)で 表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において 不可避的に置換基Rn(n=1~4、および11から1 8) $\sharp \sharp USO_2N$ (Xq) COYq ($q=1\sim4$) σ 置換位置異性体を含む場合があるが、これら置換位置異 性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なし 30 ている場合が多い。

【0098】本明細書中で定義するフタロシアニン染料 において構造が異なる場合とは、前記一般式(I)で説 明すると、置換基 (Rn (n=1~4) およびSO₂N (Xq) COYq (q=1~4)) の構成原子種が異な る場合、数が異なる場合もしくは位置が異なる場合の何 れかである。

【0099】本発明において、前記一般式(I)、(I I) および (III) で表されるフタロシアニン染料素の構 分類して定義する。

【0100】(1) β-位置換型: (2及びまたは3) 位、6及びまたは7位、10及びまたは11位、14及 びまたは15位に特定の置換基を有するフタロシアニン 染料)

【0101】(2) α-位置換型: (1及びまたは4) 位、5及びまたは8位、9及びまたは12位、13及び

または16位に特定の置換基を有するフタロシアニン染 料)

【0102】 (3) α, β-位混合置換型: (1~16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン

【0103】本明細書中において、構造が異なる(特 に、置換位置) フタロシアニン染料の誘導体を説明する 場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α , β -位混合 置換型を使用する。

【0104】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体 は、例えば白井ー小林共著、(株)アイピーシー発行 「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、 C. C. Leznoff-A. B. P. Lever共 著、VCH発行'Phthalocyanines-P roperties and Application s'(P. 1~54)等に記載、引用もしくはこれらに 類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0105】本発明の一般式(1)で表されるフタロシ アニン化合物は、WO00/17275、同00/08 20 103、同00/08101、同98/41853、特 開平10-36471号などに記載されているように、 例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、ス ルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成するこ とができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核 のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も 制御が困難である。従って、このような反応条件でスル ホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基 の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位 置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本 発明の化合物を合成する時には、置換基SO₂N(X q) COYqの個数や置換位置は特定できないので、本 発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる 化合物が何種類か含まれる混合物として得られる。

【0106】それに対して、本発明の一般式(II)また は(III)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば 下記式(1)のようにフタロニトリル誘導体(化合物 P) および/またはジイミノイソインドリン誘導体(化 合物Q)を一般式(IV)で表される金属誘導体と反応さ せるか、或いは下記式(2)のように4-スルホフタロ 造が異なる(特に、置換位置)誘導体を以下の三種類に 40 ニトリル誘導体(化合物R)と一般式(IV)で表される 金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシ アニン化合物をテトラスルホニルクロライド化合物に変 換し、その後アンモニアによるスルファモイル化のあと にアシル化を行い、また必要に応じてアルキル化などを 行うことにより合成される。

[0107]

【化7】

27

28

[0108]

【化8】

一般式(II)または(III)の化合物

【0109】化合物P、Q中、q=1~4である。 【0110】一般式(IV):M-(Y)d (一般式(IV)中、Mは前記一般式(I)、(II)お こび(III)のMと同一であり、Yはハロゲン原子、酢 嵌陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又 は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である) 式(IV)で示される金属誘導体としては、Al、Si、 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, G ゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボ ニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例とし ては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッ ケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢 酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、 酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、 塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、 塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガ ン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、 塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

29

【0111】化合物R中、M'はカチオンを表し、具体 的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイ オンなどのアルカリ金属カチオン、トリエチルアンモニ ウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カギオン、 またはプロトンなどが挙げられる。

【0112】金属誘導体とフタロニトリル化合物の使用 量は、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0113】反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。 e、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロ 40 溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは130℃以 上の有機溶媒が用いられる。例えばnーアミルアルコー ル、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチ ルー1ーペンタノール、1ーヘプタノール、2ーヘプタ ノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、 ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレン グリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノー ル、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、 ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロ ロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリ 50 ン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合

物の1~100質量倍、好ましくは5~20質量倍である。

【0114】反応において触媒として1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウムを添加してもよい。添加量はフタロニトリル化合物1モルに対して、0.1~10倍モル好ましくは0.5~2倍モルである。

【0116】反応時間は2~20時間、好ましくは5~15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5~10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間以下では未反応原料が多く存在し、20時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0117】これらの反応によって得られる生成物は通 20 常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。

【0118】すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラ*

*フィー(例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィ (SEPHADEX™LH-20: Pharmacia 製)等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて 行ない、提供することができる。

【0119】あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0120】またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0121】かくして得られる前記一般式 (II) または (III) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、S O_2N (Xq) COYqの各置換位置における異性体である下記一般式 (a) $-1\sim$ (a) -4で表される化合物の混合物となっている。

【0122】 【化9】

$$X_q$$
 X_q X_q

[0123]

【化10】

$$X_q$$
 X_q
 X_q

【0124】 【化11】

【0125】 【化12】

【0126】すなわち、前記一般式 $(a) -1 \sim (a)$ -4 で表される化合物は、 β -位置換型(2 及びまたは 3 位、6 及びまたは7 位、1 0 及びまたは 1 1 位、1 4 及びまたは 1 5 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料)である。

【0127】本発明における一般式(I)で表される化 20 合物は前記 α , β 一位混合置換型にあたり、一般式(I I)および(III)の化合物は前記 β 一位置換型にあたる。 α , β 一位混合置換型化合物は置換基の位置、数の異なる化合物の混合物であり、 β 一位置換型化合物は置換基の位置の異なる化合物の混合物である。本発明ではいずれの置換型においても SO_2N (Xq)COYq($q=1\sim4$)で表される置換スルファモイル基が堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、30 なかでも α , β 一位混合置換型よりは β 一位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にあった。

【0128】前記一般式(I)、(II)、および(III)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物101~138)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0129】 【化13】

40

35

36

(101)

(102)

[0130]

【化14】

(104)

$$SO_2NHC$$
 SO_3Na
 SO_3Na

[0131]

(105)
$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad C$$

【化16】

[0132]

(107) CO_2H SO_2NHC CO_2H N = N N = N N = N CO_2H CO_2H CO_2H SO_2NHC CO_2H SO_2NHC

(108)

41

$$\begin{array}{c} C_2H_5\\ C_2H_5\\$$

[0133]

泰中、(R,, R,₂)、(R,₃ R,₄)、(R,₃ R,₅)、(S0,N(X,)COY,)、(S0,N(X,)COY,)、(S0,N(X,)COY,)、(S0,N(X,)COY,)の 各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。 *

N(X,)COY, R, R, SO ₂ N(X,)COY ₂	1	R.s.	<u> </u>			\$00(\times)00\times
SO ₂ NHCOCH ₃ H、H SO ₂ N(X,)COY,	so ₂ n(x,)GOY,		ĭ	SO,N(x,)COY, と同じ	r í	
SO ₂ NHCO~CO ₂ H H、H SO ₂ N(X ₁)COY,	SO ₂ N(X,)COY,		н , н	SO ₂ N(x,)COY,	ı,	So ₂ N(X,)COY,
SO ₂ N(X,)COY,	SO ₂ N(X,)COY,		Ŧ,	So,N(X,)COY, と同じ	Ξ Ξ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
SO ₂ NACO SO ₂ NHCO SO ₂ NHCO H、H SO ₂ N(X,)COY,	SO₂N(X,)COY, と同じ		Ŧ,	SO ₂ N(X,)COY,	π	SO ₂ N(x,)COY, と同じ
SO ₂ NHCO~~SO ₃ K H、H SO ₂ N(X,)COY,	SO ₂ N(X,)COY, と同じ		н,н	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	π́	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
SO ₂ NHCO SO ₂ NHCO SO ₂ NHCO CO ₂ H H、H と同じ	このが(x,)coY,		π,	こ。 ション・ション・ション・ション・ション・ション・ション・ション・ション・ション・	π π	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
SO ₂ NACO————————————————————————————————————	SO ₂ M(x,)coY, と同じ		н	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	I Í	い。 So ₂ N(x,)CoV,

[0134]

46	

	1		1		T	
SO2N(X,)COY,	いって、ション So ₂ N(x,)CoY, と	SO ₂ N(X ₁)COY ₁	SO ₂ N(X ₁)COY ₁ と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY ₁	コ国マ 'x')cox'	SO ₂ N(X,)COY,
R ₁₇ R ₁₈	Į,	π π	H, H	ı,	ĭ	Ξ τ
SO ₂ N(X ₃)COY,	SO ₂ N(X,)COY,と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY,	SO ₂ N(X ₁)COY, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY ₁
R ₁₅ R ₁₆	π	ĭ	т́	ı ř	r í	ı ř
SO ₂ N(X ₂)COY ₂	SO ₂ N(x,)COY, と 同じ	こ回る とのない このない	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	so²n(x')coy, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY ₁ と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
R ₁₃ R ₁₄	н,	н,	H, H	ĭ	τ,	ı i
SO ₂ N(X,)COY,	SO ₂ NHCO	SO ₂ NHCO C ₂ H ₅		SO ₂ N-CCH ₃	SO ₂ NC SO ₂ NC O	SO ₂ NC SO ₂ NC SO ₃ K
R. R.	Į,	ĭ	π,	Ι	ĭ	I Í
Σ	3	ડે	ទ	ទី	ទី	3
全 子 合 後	116	117	118	611	120	121
	M R1, R1, R1, SO2N(X,)COY, R1,3 R1,4 SO2N(X2)COY2 R1,5 R1,6	M R ₁ , R ₁ , R ₁ , SO ₂ N(X ₂)COY, R ₁ , R ₁ , SO ₂ N(X ₂)COY, R ₁ , R ₂ , R ₁ , R ₁ , R ₂ , R ₃ ,	M R.i. R.i. R.i. R.i. R.i. R.i. So ₂ N(X ₂)COY ₂ R.i. R.i. R.i. R.i. R.i. R.i. R.i. R.i	M R ₁ , R ₁ SO ₂ N(X ₂)COY ₂ R ₁ , R ₁ SO ₂ N(X ₂)COY ₂ R ₁ , R ₁ R ₁ , R ₁ Cu H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H R ₁ H, H R ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H H, H R ₁ H, H R ₂ H, H H, H R ₂ H, H H, H R ₂ H, H H, H R ₂ H, H R ₂ H, H H, H R ₂ H, H R ₂ H, H H, H H, H H, H H, H H, H H, H <td>M R_{1,1}R_{1,2} SO₂N(X₂)COY₂ R_{1,3}R_{1,6} SO₂N(X₂)COY₃ R_{1,1}R_{1,6} Cu H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H Cu H, H SO₂NHCO Co²H H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H Cu H, H SO₂NHCO Co²H H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H Cu H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H SO₂N(X₁)COY₁ H, H</td> <td>Cu H,H SO₂NHCO Co²H H,H SO₂N(X₁)COY₂ H,H SO₂N(X₃)COY₃ H,H H,H SO₂NHCO Co²H H,H SO₂N(X₁)COY₁ H,H SO₂N(X₁)COY₁ H,H SO₂NHCO Co²H H,H SO₂N(X₁)COY₁ H,H</td>	M R _{1,1} R _{1,2} SO ₂ N(X ₂)COY ₂ R _{1,3} R _{1,6} SO ₂ N(X ₂)COY ₃ R _{1,1} R _{1,6} Cu H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H Cu H, H SO ₂ NHCO Co ² H H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H Cu H, H SO ₂ NHCO Co ² H H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H Cu H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H, H	Cu H,H SO ₂ NHCO Co ² H H,H SO ₂ N(X ₁)COY ₂ H,H SO ₂ N(X ₃)COY ₃ H,H H,H SO ₂ NHCO Co ² H H,H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H,H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H,H SO ₂ NHCO Co ² H H,H SO ₂ N(X ₁)COY ₁ H,H

[0135]

47

【0136】 【表4】

49

		,				
%)co√³)ø	SO2N(X,)COY,	SO ₂ N(X,)COY,	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, H, CI SO ₂ N(X,)COY,	3回な, いので, いので,	SO ₂ N(x,)COY,
(SO ₂ NI)	R ₁ , R ₁₈	I Í	ı, İ	ō Í	ī ĭ	ci, ci
O2N(X3)COY3),	R12 R14 SO2N(X2)COY2 R18 R18 SO2N(X3)COY3 R17 R18	so ₂ n(x,)cov, と同じ	So _t N(x,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	So ₂ N(X,)COY,	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
οΥ ₂), (s	R ₁₆ R ₁₆	Ξ ź	ř,	H, Q	ō ť	o, c
', (So²N(x²)C(SO ₂ N(X ₂)COY ₂	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO₂N(X,)COY,	so,N(x,)CoY, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY,	so ₂ N(x,)coy, と同じ
X,)COY	R ₁₃ R ₁₄	н, н	H, H	ı, O	ō ≖́	ci, ci
※ 發中、(R,, R,,)、(R, R,,)、(R, R,,)、(R, R,,)、(SO₂N(X,)COY,)、(SO₂N(X,)COY,)、(SO₂N(X,)COY,)の各組みの具体例は、それぞれ独立に顕不同である。	so _z N(x,)coy,	SON OON OON OON OON OON OON OON OON OON	SO ₂ NC SO ₂ NIFT O SO ₂ NIFT	SO ₂ NHC	SO ₂ NHC CO ₂ H	SO ₂ NHC
(R ₁₁ R ₁₂) たの具体	R, 1, R, 2	ı í	Ι Ι΄	ō ť	Ď Ť	O, O
5中、 5組み	₹	ပိ	3	ng.	õ	Ö
ж ₩	例示 化合物	127	128	129	130	131

[0137]

x,)co٧,)Ø	R1, R18 SO2N(X4)COY4	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(x,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY,	い。 So ₂ N(X,)COY,	SO,N(X,)COY,
(SO,NC	R. R. 8	ı,	ı i	Ö	ř ř	π, ř	i,	ı ř
O2N(X3)COY3).	SO ₂ N(X ₃)COY ₃	う国子 'koɔ('x)N²os	い。 と同じ と同じ	に いるの('X')のの人'	SO ₂ N(X,)COY,	SO,N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X,)COY, と同じ	SO _t N(X,)COY, と同じ
οΥ ₂), (s	R, R,	π ŕ	r r	ō ť	н, н	Ħ,Ť	Σ	н́н
',), (SO ₂ N(X ₂)CC	SO,N(X,)COY,	SO ₂ N(x,)COY, と同じ	SO _t N(x,)COY, と同じ	SO,N(x,)COY, と同じ	SO,N(X,)COY, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY, と同じ	SO ₂ N(X ₁)COY ₁	SO ₂ N(X,)COY, と同じ
(x,)co\	R ₁₃ R ₁ ,	H,	н,н	υ, Έ	н т	н, н	E, G	н,
表中、(R., Rɪz)、(Rɪs Rɪz)、(Rɪs Rɪs)、(Rɪz Rɪs)、(SOzN(X,)COY,)、(SOzN(Xz,)COYz,)、(SOzN(Xz,)COYz,)、(SOzN(Xz,)COYz,)の 各組みの具体例は、それぞれ独立に腐不同である。	SO ₂ N(x,)COY,	SO ₂ NHC = 0		SO ₂ NHC CO ₂ H	SO ₂ NHC CO ₂ H	SO ₂ NHC \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\	SO ₂ NHC \	SO ₂ NHC
(R, R ₁₂ の具体	R11 R12	Ι Í	ı i	ਹ ਜੰ	r r	ĭ	ο Έ	ı i
い。	Σ	ž	Ż	Ž	Zn	Zu Zu	Zu	AICI
ж ж	多 形 化 由 物	132	133	134	135	136	137	138
1	nn 26	alel on HIVA I	1 1-3 FEET //	a. da+1		Habita de 18 as s	* # # # #	ナナル 田

【0138】本発明の染料の用途としては、画像、特に カラー画像を形成するための着色組成物が挙げられ、具 体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料 を初めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材 料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化 銀感光材料、印刷インク、染料、記録ペン等インクとし ての着色組成物であり、好ましくはインクジェット方式 記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用 50 調整して使用する。また、本発明の染料は、用いられる

いる記録材料などの着色組成物であり、更に好ましくは インクジェット方式記録用着色組成物である。また、米 国特許4808501号、特開平6-35182号など に記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で 用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のた めの染色液にも適用できる。本発明の染料は、その用途 に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により

系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散され た溶解状態、固体分散状態で使用することができる。

【0139】[インクジェット記録用インク組成物]イン クジェット記録用インク組成物は、親油性媒体や水性媒 体中に前記フタロシアニン染料を溶解及び/又は分散さ せることによって作製することができる。好ましくは、 水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添 加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有さ れる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤

(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫 10 外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調 整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆 剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これら の各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直 接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合に は、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的で あるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0140】乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用 いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用 インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で 20 好適に使用される。

【0141】乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い 水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレ ングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリ コール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、 ジチオジグリコール、2-メチル-1、3-プロパンジ オール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレン グリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパ ン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコー ルモノメチル (又はエチル) エーテル、ジエチレングリ 30 コールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレ ングリコールモノエチル (又はブチル) エーテル等の多 価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリド ン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素 環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホ レン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタ ノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられ る。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等 の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止 40 オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、 剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。こ れらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有す ることが好ましい。

【0142】浸透促進剤は、インクジェット用インクを 紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透 促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノ ール,ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテ ル、1、2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウ リル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン 性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク 50 【0147】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオ

中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があり、 印字の滲み、紙抜け (プリントスルー) を起こさない添 加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0143】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させ る目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58 -185677号公報、同61-190537号公報、 特開平2-782号公報、同5-197075号公報、 同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾ ール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5 -194483号公報、米国特許第3214463号等 に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-3 0492号公報、同56-21141号公報、特開平1 0-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、 特開平4-298503号公報、同8-53427号公 報、同8-239368号公報、同10-182621 号公報、特表平8-501291号公報等に記載された トリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーN o. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、 ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収 して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いる ことができる。

【0144】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる 目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系 及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。 有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキ シフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノー ル類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン 類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金 **属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。よ** り具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 176 43の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、 同No. 18716の650頁左欄、同No. 3654 4の527頁、同No. 307105の872頁、同N o. 15162に引用された特許に記載された化合物や 特開昭62-215272号公報の127頁~137頁 に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含ま れる化合物を使用することができる。

【0145】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、 安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-1. 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩 等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.0 0質量%使用するのが好ましい。

【0146】 p H調整剤としては前記中和剤(有機塩 基 無機アルカリ) を用いることができる。前記pH調 整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させ る目的で、該インクジェット用インクがpH6~10と 夏用に添加するのが好ましく、pH7~10となるよう に添加するのがより好ましい。

ンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発 明のインクジェット用インクの表面張力は25~70m Pa·sが好ましい。さらに25~60mPa·sが好 ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は 30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以 下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例とし ては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベ ンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸 塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エス オキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系 界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、 ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキ シエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポ リオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エ ステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポ リマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、ア セチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であ emicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなア ミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、 特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサ ーチ・ディスクロージャーNo. 308119(198 9年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことが できる。

【0148】消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系 化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応 じて使用することができる。

【0149】本発明のフタロシアニン染料を水性媒体に 分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78 491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように染料 と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に 分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同 2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶 媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散すること が好ましい。本発明の染料を水性媒体に分散させる場合 の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機 溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許公報に記 40 載されたものを好ましく使用することができる。あるい は、フタロシアニン染料を固体のまま微粒子状態に分散 してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用す ることができる。分散装置としては、簡単なスターラー やインペラー拇拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式 (例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ア トライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音 波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー;具体 的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイク ロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用する 50 ニン染料とともに、他の染料を併用してもよい。 2種類

ことができる。上記のインクジェット記録用インクの調 製方法については、先述の特許以外にも特開平5-14 8436号、同5-295312号、同7-97541 号、同7-82515号、同7-118584号、特開 平11-286637号、特願2000-87539号 の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェ ット記録用インクの調製にも利用できる。

【0150】水性媒体は、水を主成分とし、所望によ り、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることが テル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリ 10 できる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例え ば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロ パノール、ブタノール、イソブタノール、secーブタ ノール、tーブタノール、ペンタノール、ヘキサノー ル、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価 アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレ ングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレン グリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリ コール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコー ル、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリ るSURFYNOLS (AirProducts&Ch 20 ン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコ ール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエ ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチ レングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコ ールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブ チルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテ ル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロ ピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレング リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジア セテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセ 30 テート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、 トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン グリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、 エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノー ルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチル ジエタノールアミン、モルボリン、Nーエチルモルホリ ン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエ チレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチル プロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、 ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N ージメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スル ホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリド ン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリド ン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセト ニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有 機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

> 【0151】本発明のインクジェット記録用インク10 0質量部中は、前記フタロシアニン染料を 0. 2質量部 以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発 明のインクジェット用インクには、本発明のフタロシア

以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が前 記範囲となっているのが好ましい。

【0152】本発明のインクジェット記録用インクは、 単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用 いることができる。フルカラー画像を形成するために、 マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー 色調インクを用いることができ、また、色調を整えるた めに、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0153】適用できるイエロー染料としては、任意の (以降カプラー成分と呼ぶ) としてフェノール類、ナフ トール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のよう なヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有 するアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラ 一成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有する アゾメチン染料:例えばベンジリデン染料やモノメチン オキソノール染料等のようなメチン染料;例えばナフト キノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染 料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン 染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリ 20 ジノン染料等を挙げることができる。

【0154】適用できるマゼンタ染料としては、任意の ものを使用することができる。例えばカプラー成分とし てフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有す るアリールもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカプラー 成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類など を有するアゾメチン染料;例えばアリーリデン染料、ス チリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソ ノール染料などのようなメチン染料;ジフェニルメタン ようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アント ラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、 例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙 げることができる。

【0155】適用できるシアン染料としては、任意のも のを使用することができる。例えばカプラー成分として フェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有する アリールもしくはヘテリルアン染料:例えばカプラー成 分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾ ールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料: 40 シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料な どのようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、ト リフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカ ルボニウム染料;フタロシアニン染料;アントラキノン 染料: インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げること ができる。

【0156】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解 雕して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈す るものであっても良く、その場合のカウンターカチオン はアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオ 50 坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、

ンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム 塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそ れらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよ い。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスア ゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体 を挙げることができる。

【0157】 [インクジェット記録方法] 本発明のイン クジェット記録方法は、前記インクジェット記録用イン クにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通 ものを使用することができる。例えばカップリング成分 10 紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公 報、同8-27693号公報、同2-276670号公 報、同7-276789号公報、同9-323475号 公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同 10-235995号公報、同10-337947号公 報、同10-217597号公報、同10-33794 7号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フ ィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器 等に画像を形成する。

【0158】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与 えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化 合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に 付与する時期については、着色剤を付与する前であって も、後であっても、また同時であってもよく、したがっ て添加する場所も受像紙中であっても、インク中であっ てもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物と して使用してもよい。具体的には、特願2000-36 3090号、同2000-315231号、同2000 -354380号、同2000-343944号、同2 染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などの 30 000-268952号の各公報に記載された方法を好 ましく用いることができる。

> 【0159】以下に、本発明のインクを用いてインクジ ェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フ ィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにお ける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、G P, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP, CG P等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、 必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、 定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、 長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの 等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プ ラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支 持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g /m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層 及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリ ビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層 を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて もよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレ ンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平

両面をポリオレフィン (例えば、ポリエチレン、ポリス チレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及び それらのコポリマー) でラミネートした紙及びプラスチ ックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィ ン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛)又 は色味付け染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化 ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0160】支持体上に設けられるインク受容層には、 顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白 色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シ リカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カル シウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼ オライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタ ン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系 ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミ ン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含 有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好まし く、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適で ある。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られ 20 る無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸の いずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用するこ とが望ましい。

【0161】インク受容層に含有される水性バインダー としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリ ビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カ ゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒド ロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリ アルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導 体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、 アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられ る。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用し て用いることができる。本発明においては、これらのな かでも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリ ビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層 の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及 び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、 界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0162】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動 化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー 40 媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤について は、特開昭48-28325号、同54-74430 号、同54-124726号、同55-22766号、 同55-142339号、同60-23850号、同6 0-23851号、同60-23852号、同60-2 3853号、同60-57836号、同60-6064 3号、同60-118834号、同60-122940 号、同60-122941号、同60-122942 号、同60-235134号、特開平1-161236

64号、同3148061号、同3309690号、同 4115124号、同4124386号、同41938 00号、同4273853号、同4282305号、同 4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマ 一媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記 載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得 られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0163】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であ 10 り、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望 ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミド ポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、 ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムク ロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイ ダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で 特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適で ある。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層 の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3 ~10質量%であることが好ましい。

【0164】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸 化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノ ン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げら れる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0165】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良 剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能す る。界面活性剤については、特開昭62-173463 号、同62-183457号の各公報に記載がある。界 面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよ い。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好まし 30 い。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性 剤、オイル状フッ素系化合物 (例えば、フッ素油) 及び 固体状フッ素化合物樹脂(例えば、四フッ化エチレン樹 脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公 昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-2 0994号、同62-135826号の各公報に記載が ある。その他のインク受容層に添加される添加剤として は、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、 防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられ る。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0166】記録紙及び記録フィルムには、バックコー ト層を設けることもでき、この層に添加可能な成分とし ては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げ られる。バックコート層に含有される白色顔料として は、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウ ム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウ ム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サ チンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カ ルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロ イダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水 号の各公報、米国特許2484430号、同25485 50 酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、

加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシ ウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメ ント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレ ン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有 機顔料等が挙げられる。

【0167】バックコート層に含有される水性バインダ ーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレ ン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シ ラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオ ン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチル 10 セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニル ピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテ ックス、アクリルエマルジョン等の水分散性髙分子等が 挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分 としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐 剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0168】インクジェット記録紙及び記録フィルムの 構成層(バックコート層を含む)には、ポリマーラテッ クスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安 定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のよう 20 な膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックス については、特開昭62-245258号、同62-1 316648号、同62-110066号の各公報に記 載がある。ガラス転移温度が低い(40℃以下の)ポリ マーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひ*

インク液Aの組成:

本発明のフタロシアニン染料 (112) 20.0g ジエチレングリコール 20gグリセリン 120g ジエチレングリコールモノブチルエーテル 230g2ーピロリドン 80g トリエタノールアミン 17.9g ベンゾトリアゾール 0.06g8.5g サーフィノールTG PROXEL XL2

【0173】上記フタロシアニン染料を、下記表6に示 すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にし て、インク液B~Eを作製した。この際に、比較用のイ ンク液として比較化合物1~4を用いてインク液10 は、特開2000-303009号公報に記載の合成例 1の色素でMがナトリウムイオンを表すものである。比 較化合物2はC. I. ダイレクトブルー86、比較化合 物3はC. I. ダイレクトブルー199である。比較化 合物4は特開平10-298463号公報記載の化合物 II-7のアンモニウム塩で構造を下記に示した。

【0174】染料を変更する場合は、染料の添加量がイ ンク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を 2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

*び割れやカールを防止することができる。また、ガラス 転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に 添加しても、カールを防止することができる。

【0169】本発明のインクはインクジェットの記録方 式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用 してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振 動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パル ス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射し て、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジ エット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じ た圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用い られる。インクジェット記録方式には、フォトインクと 称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方 式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用 いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方 式が含まれる。

[0170]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明 はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0171】〔実施例1〕下記の成分に脱イオン水を加 え1リッターとした後、30~40℃で加熱しながら1 時時間撹拌した。その後KOH 10mol/Lにてp H=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィル ターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

[0172]

1.8g ンク液A~E)及び比較例(インク液101~104) のインクジェット用インクについて、下記評価を行っ た。その結果を表6に示した。なお、表6において、 「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、 1, 102, 103, 104を作成した。比較化合物 1 40 「湿熱保存性」及び「耐オゾンガス性」は、各インクジェッ ト用インクを、インクジェットプリンター(EPSON (株) 社製; PM-700C) でフォト光沢紙 (EPS ON社製PM写真紙〈光沢〉(KA420PSK、EPS ON) に画像を記録した後で評価したものである。 【0176】<色調>前記フォト光沢紙に形成した画像 の390~730nm領域のインターバル10nmによ る反射スペクトルを測定し、これをCIE(国際照明委 員会) L*a*b*色空間系に基づいて、a*、b*を 算出した。 JNC (社団法人日本印刷産業機械工業会) 【0175】 (画像記録及び評価) 以上の各実施例 (イ 50 のJAPAN Color の標準シアンのカラーサン

プルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のよう に定義して、3段階で評価した。

[0177]

好ましいa*:-35.9以上0以下、

好ましいb*:-50.4以上0以下

○:a*、b*ともに好ましい領域

△:a*、b*の一方のみ好ましい領域

×:a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0178】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した 画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調 10 度で90%未満の場合をCとした。 を比較し、両画像間の差が小さい場合をA (良好)、両 画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で 評価した。

【0179】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢 紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸 潰し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが 無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多 いものをCとして、三段階で評価した。

【0180】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢 紙に、ウェザーメーター(アトラスC. 【65)を用い 20 残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未 て、キセノン光 (850001x) を7日間照射し、キ セノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 3 1 0TR) を用いて測定し、染料残存率として評価した。 なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で 測定した。何れの濃度でも染料残存率が70%以上の場*

*合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で7 0%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0181】<暗熱保存性>前記画像を形成したフォト 光沢紙を、80℃-15%RHの条件下で7日間試料を 保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 3 10TR) を用いて測定し、染料残存率として評価し た。染料残存率について反射濃度が1,1.5,2の3 点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以 上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃

【0182】<耐オゾンガス性>前記画像を形成したフ オト光沢紙を、オゾンガス濃度が O. 5 ± O. 1 p p m、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置 し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X -Rite310TR)を用いて測定し、染料残存率として 評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2. 0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、 APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:O2G -EM-01) を用いて設定した。何れの濃度でも染料 満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三 段階で評価した。

[0183]

【表 6 】

インク	染料番号	色調	紙依	耐水	耐光	檐部	耐オゾ
液		<u> </u>	存性	性	性	保存性	ン性
A	112	0	Α	Α	Α	Α	Α
В	1 01	0	Α	Α	Α	A	В
С	109	0	Α	Α	Α	A	Α
D	121	0	Α	A	Α	A	Α
E	124	0	Α	A	A	Α	Α
101	比碳化合物 1	0	В	В	Α	В	С
102	比較化合物 2	0	В	В	В	В	С
103	比較化合物 3	0	Α	В	В	В	С
104	比較化合物 4	Δ	Α	Α	Α	В	В

[0184] 【化17】 SO₃NH₄ (比較化合物4)

【0185】表6から明らかなように、本発明のインク ジェット用インクは、色調に優れ、紙依存性が小さく、 50 クを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CA

耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであ った。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れる ことは明らかである。

【0186】〔実施例2〕実施例1で作製した同じカー トリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フイル ム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリン トし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1 と同様な結果が得られた。

【0187】〔実施例3〕実施例1で作製した同じイン

66

NON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0188】〔実施例4〕

(インク液Fの作製) 本発明の染料 (染料番号116) 7.5g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.0 4gを、下記高沸点有機溶媒 (s-2) 4.22g、下 記高沸点有機溶媒(s-11) 5. 63g及び酢酸エチ ル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に5 10 00mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで撹拌 しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。 次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー(MI CROFLUIDEX INC) にて600barの圧 力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき 上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エ チルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得 られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコー ル140g、グリセリン50g、SURFYNOL46 5 (AirProducts&Chemicals社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインク液Fを作

製した。

[0189]

【化18】

(S-2)

$$0 = P + \left(O - \left(\frac{1}{2} \right)^3 \right)$$

(S-11)

【0190】 (インク液GおよびHの作製) 上記インク液Fの本発明の染料116と等モルの下記表7に記載の染料に変更した以外は、インク液Fと同様にインク液GおよびHを作製した。

【0191】(画像記録及び評価)インク液F~H及び 比較インク101~104について、実施例1同様な評価を行った。その結果を下記表7に示す。

[0192]

【表7】

インク	色索番号	色調	紙依	耐水	耐光	焼部	耐オゾ
液			存性	性	性	保护性	ン性
F	116	0	Α	A	Α	A	Α
G	117	0	Α	Α	Α	Α	В
Н	125	0	Α	Α	Α	Α	В
101	比較化合物 1	0	В	В	A	В	С
102	比較化合物 2	0	В	В	В	В	С
103	比較化合物3	0	Α	В	В	В	С
104	比較化合物 4	٥	Α	Α	Α	В	В

【0193】表7から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0194】 [実施例5] 実施例4で作製した同じカートリッジを、実施例4の同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4 40と同様な結果が得られた。

【0195】〔実施例6〕実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が

得られた。

[0196]

【発明の効果】本発明によれば、(1)色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PPやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、および各種繊維の染色のための染色液などの各種着色組成物が提供され、さらには、(2)フタロシアニン染料誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02

2H086 BA53 BA56

4J039 BC60 BC61 BC64 BC71 BC72 BC73 BC74 BC75 BC77 BC79

BE06 CA03 EA16 EA35 EA48

GA24